

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC503 U.S. PTO
10/024243
12/10/11

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2000年12月28日

出 願 番 号

Application Number: 特願2000-401483

出 願 人

Applicant(s): アネルバ株式会社

2001年 9月14日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3085287

【書類名】 特許願

【整理番号】 TA2000041

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/62
H01J 03/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 塩川 善郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 中村 恵

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 佐々木 亨

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 藤井 敏博

【特許出願人】

【識別番号】 000227294

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号

【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代表者】 今村 有孝

【代理人】

【識別番号】 100094020

【弁理士】

【氏名又は名称】 田宮 寛祉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007766

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9104569

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン付着質量分析の方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン化室に導入された被検出ガスに対して第三体ガスの雰
囲気でイオン放出体から放出された正電荷の金属イオンを付着させ、前記被検出
ガスを前記金属イオンでイオン化した後に質量分析器により質量分析の測定を行
うイオン付着質量分析方法において、

予め用意した複数の前記第三体ガスの中から 1 つの前記第三体ガスを選択して
前記測定を行うことを特徴とするイオン付着質量分析方法。

【請求項 2】 イオン化室に導入された被検出ガスに対して第三体ガスの雰
囲気でイオン放出体から放出された正電荷の金属イオンを付着させ、前記被検出
ガスを前記金属イオンでイオン化した後に質量分析器により質量分析の測定を行
うイオン付着質量分析方法において、

異なる前記第三体ガスに基づいて複数の前記測定を行い、これらの測定で得ら
れたデータから前記第三体ガスに起因する干渉ピークを区別することを特徴とす
るイオン付着質量分析方法。

【請求項 3】 イオン化室に導入された被検出ガスに対して第三体ガスの雰
囲気でイオン放出体から放出された正電荷の金属イオンを付着させ、前記被検出
ガスを前記金属イオンでイオン化した後に質量分析器により質量分析の測定を行
うイオン付着質量分析方法において、

予め用意した複数のイオン放出体の中から 1 つのイオン放出体を選択して測定
することを特徴とするイオン付着質量分析方法。

【請求項 4】 イオン化室に導入された被検出ガスに対して第三体ガスの雰
囲気でイオン放出体から放出された正電荷の金属イオンを付着させ、前記被検出
ガスを前記金属イオンでイオン化した後に質量分析器により質量分析の測定を行
うイオン付着質量分析方法において、

前記イオン放出体を複数異なるものを用意し、異なる前記イオン放出体によっ
て複数の測定を行い、これらのデータからイオン放出体に起因する干渉ピークを
区別することを特徴とするイオン付着質量分析方法。

【請求項 5】 正電荷の金属イオンを放出するイオン放出体と、被検出ガスに前記金属イオンを付着させるイオン化室と、前記イオン化室に第三体ガスを導入する第三体ガス導入機構と、前記金属イオンが付着した前記被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器を備えるイオン付着質量分析装置において、

前記第三体ガス導入機構は、複数種類の第三体ガスが用意され、前記複数種類の第三体ガスのうち 1 種類の第三体ガスを選択して導入するように構成されることを特徴とするイオン付着質量分析装置。

【請求項 6】 正電荷の金属イオンを放出するイオン放出体と、被検出ガスに前記金属イオンを付着させるイオン化室と、前記イオン化室に第三体ガスを導入する第三体ガス導入機構と、前記金属イオンが付着した前記被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器と、この質量分析器から与えられるデータを処理するデータ処理器とを備えるイオン付着質量分析装置において、

前記第三体ガス導入機構は、複数種類の第三体ガスが用意され、前記複数種類の第三体ガスのうち 1 種類の第三体ガスを選択して導入するように構成され、

前記データ処理器は、異なる前記複数種類の第三体ガスに基づく複数の測定データから第三体ガスに起因する干渉ピークを区別する処理を行うことを特徴とするイオン付着質量分析装置。

【請求項 7】 正電荷の金属イオンを放出するイオン放出体と、被検出ガスに前記金属イオンを付着させるイオン化室と、前記イオン化室に第三体ガスを導入する第三体ガス導入機構と、前記金属イオンが付着した前記被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器と、この質量分析器から与えられるデータを処理するデータ処理器とを備えるイオン付着質量分析装置において、

前記イオン放出体は、前記金属イオンの異なる複数種類のイオン放出体が用意され、

前記複数種類のイオン放出体の 1 つが選択され、前記金属イオンが放出されることを特徴とするイオン付着質量分析装置。

【請求項 8】 正電荷の金属イオンを放出するイオン放出体と、被検出ガスに前記金属イオンを付着させるイオン化室と、前記イオン化室に第三体ガスを導入する第三体ガス導入機構と、前記金属イオンが付着した前記被検出ガスを質量

分離・検出する質量分析器と、この質量分析器から与えられるデータを処理するデータ処理器とを備えるイオン付着質量分析装置において、

前記イオン放出体は、前記金属イオンの異なる複数種類のイオン放出体を用意され、

前記複数種類のイオン放出体の1つが選択され、前記金属イオンが放出されて測定が行われ、

前記データ処理器が、異なるイオン放出体に基づく複数の前記測定によるデータから前記イオン放出体に起因する干渉ピークを区別する、

ことを特徴としたイオン付着質量分析装置。

【請求項9】前記複数種類の前記イオン放出体は、軸上からはずれた位置に配置されていることを特徴とする請求項7または8記載のイオン付着質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はイオン付着質量分析の方法および装置に関し、特に、解離を生じさせることなく、例えば低濃度の被検出ガスの成分・濃度を測定するのに適したイオン付着質量分析の方法および装置に関する。

【0002】

【従来技術】

イオン付着質量分析装置 (Ion Attachment Mass Spectrometer) は、解離を発生させずに被検出ガスを質量分析することができるという利点を有している。従来、Hodge (Analytical Chemistry vol. 48 No. 6 P825 (1976)) や Bombick (Analytical Chemistry vol. 56 No. 3 P396 (1984))、藤井 (Analytical Chemistry vol. 61 No. 9 P1026、Chemical Physics Letters vol. 191 No. 1, 2 P162 (1992)、特開平6-11485号公報) によって、イオン付着質量分析装置の報告がなされている。

【0003】

図9に従来のイオン付着質量分析装置の基本的構成の例を概略的に示す。図9

において、イオン化室 1 1 と差動排気室 1 2 と質量分析室 1 3 がカスケードに連結されて装置容器 1 0 が形成されている。差動排気室 1 2 と質量分析室 1 3 にそれぞれ差動排気室用真空ポンプ 1 4 と質量分析室用真空ポンプ 1 5 が付設されている。イオン化室 1 1 と差動排気室 1 2 の間には第 1 アパーチャ 1 6 が配置され、差動排気室 1 2 と質量分析室 1 3 の間には第 2 アパーチャ 1 7 が配置されている。イオン化室 1 1 にはイオン放出体 1 8 とリペラ 1 9 からなる放出機構 2 0 が設けられ、さらに放出機構 2 0 に放出機構制御電源 2 1 が付設される。イオン化室 1 1 には、試料ガス導入機構 2 2 と第三体ガス導入機構 2 3 とが接続され、それぞれにより試料ガスと第三体ガスが導入される。試料ガス導入機構 2 2 において、2 4 は試料ガスポンペ、2 5 はバルブであり、第三体ガス導入機構 2 3 において、2 6 は第三体ガスポンペ、2 7 はバルブである。作動排気室 1 2 には集束レンズ 2 8 が配置される。2 9 は金属イオンおよび金属イオンが付着した被検出ガスの軌跡を示している。質量分析室 1 3 には Q ポール型質量分析器 3 0 が配置されている。Q ポール型質量分析器 3 0 の出口側にはイオン収集器 3 1 が設けられている。イオン収集器 3 1 の出力部はデータ処理器 3 2 が接続されている。

【 0 0 0 4 】

上記放出機構 2 0 のイオン放出体 1 8 はアルカリ金属の酸化物を含む材料、例えば、L i 酸化物と S i 酸化物と A l 酸化物の混合物から形成されている。装置容器 1 0 の軸線上に設置されたイオン放出体 1 8 が放出機構制御電源 2 1 に基づく給電によって約 6 0 0 °C に加熱されると、L i ⁺ などの正電荷の金属イオンが空間に放出される。この金属イオンは電界とガスの流れによって第 1 アパーチャ 1 6 の開口 1 6 a の方に進む。その途中で、金属イオンは、試料ガス導入機構 2 2 によりイオン化室 1 1 内に導入されている被検出ガスに付着する。こうして金属イオンが付着してイオン化した被検出ガスが生成される。例えば、H₂O であれば H₂O L i ⁺ となり、その質量数は、H₂O の 1 8 a m u (原子質量単位) に L i の 7 a m u が加えられた 2 5 a m u となる。このようにして全体として正の電荷を持つイオンとなった被検出ガスは、そのまま進み、開口 1 6 a を通過する。前述の軌跡 2 9 は、かかる金属イオンと当該金属イオンが付着した被検出ガスの軌跡を示している。

【0005】

被検出ガスの分子に金属イオンが付着する場合には、ガス分子の電荷の偏りのある場所に非常に穏やかに付着（会合）し、解離の発生はほとんどない。しかしながら、結合エネルギーが小さい分 Li^+ の再脱離が起きやすい。これを防ぐため第三体ガス導入機構 23 によりイオン化室 11 の圧力を $10 \sim 1000 Pa$ （通常 $100 Pa$ ）にしてガスとの衝突により余剰エネルギーを吸収させなければならない。第三体ガスは、比較的金属イオンが付着しにくい N_2 などの不活性ガスが用いられる。金属イオンが安定して付着した被検出ガスは、集束レンズ 28 が設置されている差動排気室 12 を経由して質量分析室 13 に入り、Q ポール質量分析器 30 により質量ごとに分別されて検出される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

図 9 に示された従来のイオン付着質量分析装置を用いて低濃度の被検出ガスを検出する場合には、干渉ピークが生じ、この干渉ピークに隠れて被検出ガスの信号測定が不可能となることがあった。このときの干渉ピークが生じる原因としては、（１）第三体ガス同士の多量体、（２）第三体ガスと高濃度成分の多量体、（３）表面電離イオン、（４）金属イオンの同位体の４つがあった。

【0007】

ここで「多量体」とはガス分子が２つ（二量体）あるいはそれ以上結合したものである。例えば、水の場合、通常は H_2O であるが、二量体では $(H_2O)_2$ となり、窒素の場合には通常は N_2 であるが二量体では $(N_2)_2$ となる。イオン付着質量分析法では、実際には多量体が存在しなくても、イオン化の過程で多量体をわずかに形成してしまうという問題がある。例えば、水の場合、通常の $H_2O Li^+$ だけでなく二量体である $(H_2O)_2 Li^+$ も出現し、窒素の場合には通常の $N_2 Li^+$ だけでなく二量体である $(N_2)_2 Li^+$ も出現することになる。

【0008】

また「表面電離イオン」とは、ガスが、加熱された表面に触れることにより一部の原子が奪われてできるイオンである。イオン付着質量分析法では、ガスによっては、加熱されたイオン放出体 18 の表面で表面電離イオンを生成してしまう

という問題がある。例えばジメチルフタレート ($C_{10}H_{10}O_4 = 194 \text{ amu}$) の場合、本来の質量数から OC_2H_5 (31 amu) だけ少なくなった 163 amu のものが出現する。

【0009】

「同位体」とは、同じ元素であって質量数が異なるものである。Li の場合にはその質量数はほとんど 7 amu であるが、質量数 6 amu のものも 7.5% 程度存在する。

【0010】

本発明の目的は、上記の問題を解決することにより、イオン付着により被検出ガスをイオン化し当該被検出ガスの質量分析を行う場合において干渉ピークの発生を防止し、正確な質量分析を行えるようにしたイオン付着質量分析の方法および装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るイオン付着質量分析の方法および装置は、上記目的を達成するため、次のように構成される。

【0012】

第1のイオン付着質量分析方法（請求項1に対応）は、イオン化室に導入された被検出ガスに対して第三体ガスの雰囲気中でイオン放出体から放出された正電荷の金属イオンを付着させ、被検出ガスを金属イオンでイオン化した後に質量分析器により質量分析の測定を行う方法であり、予め用意した複数の第三体ガスの中から1つの第三体ガスを選択して測定を行うことで特徴づけられる。

【0013】

第2のイオン付着質量分析方法（請求項2に対応）は、上記と同じ前提構成を有する方法であり、異なる第三体ガスに基づいて複数の測定を行い、これらの測定で得られたデータから第三体ガスに起因する干渉ピークを区別することで特徴づけられる。

【0014】

第3のイオン付着質量分析方法（請求項3に対応）は、上記と同じ前提構成を

有する方法であり、予め用意した複数のイオン放出体の中から1つのイオン放出体を選択して測定することで特徴づけられる。

【0015】

第4のイオン付着質量分析方法（請求項4に対応）は、上記の前提構成を有する方法であり、イオン放出体を複数異なるものを用意し、異なるイオン放出体によって複数の測定を行い、これらのデータからイオン放出体に起因する干渉ピークを区別することで特徴づけられる。

【0016】

第1のイオン付着質量分析装置（請求項5に対応）は、正電荷の金属イオンを放出するイオン放出体と、被検出ガスに金属イオンを付着させるイオン化室と、イオン化室に第三体ガスを導入する第三体ガス導入機構と、金属イオンが付着した被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器を備え、さらに、第三体ガス導入機構は、複数種類の第三体ガスが用意され、複数種類の第三体ガスのうち1種類の第三体ガスを選択して導入するように構成される。

【0017】

第2のイオン付着質量分析装置（請求項6に対応）は、上記の前提構成を有し、かつ質量分析器から与えられるデータを処理するデータ処理器を備えると共に、第三体ガス導入機構は、複数種類の第三体ガスが用意され、複数種類の第三体ガスのうち1種類の第三体ガスを選択して導入するように構成され、さらにデータ処理器は、異なる複数種類の第三体ガスに基づく複数の測定データから第三体ガスに起因する干渉ピークを区別する処理を行うように構成される。

【0018】

第3のイオン付着質量分析装置（請求項7に対応）は、上記の第2の前提構成を有し、さらに、イオン放出体は、金属イオンの異なる複数種類のイオン放出体が用意され、複数種類のイオン放出体の1つが選択され、金属イオンが放出されるように構成される。

【0019】

第4のイオン付着質量分析装置（請求項8に対応）は、上記の第2の前提構成を有し、さらに、イオン放出体は、前記金属イオンの異なる複数種類のイオン放

出体が用意され、複数種類のイオン放出体の1つが選択され、金属イオンが放出されて測定が行われ、データ処理器が、異なるイオン放出体に基づく複数の測定によるデータからイオン放出体に起因する干渉ピークを区別するように構成される。

【0020】

第5のイオン付着質量分析装置（請求項9に対応）は、上記の第3と第4の装置構成において、上記の複数種類のイオン放出体は、軸上からはずれた位置に配置されていることを特徴とする。

【0021】

【作用】

本発明に係るイオン付着質量分析の方法および装置によれば、通常はフラグメントの発生が少ない Li^+ を一次イオンとして使用しつつ、干渉ピークが発生した場合には、第三体ガス同士の多量体、および、第三体ガスと高濃度成分の多量体による干渉ピークを排除するため、被検出ガスの種類や測定目的に応じて、予め用意した複数種類の第三体ガスの中から1種類の第三体ガスを選択して使用する。さらにイオン放出体表面で電離イオン、および、金属イオンの同位体による干渉ピークを排除するためには、同じく被検出ガスの種類や測定目的に応じて、予め用意した複数種類のイオン放出体の中から1種類のイオン放出体を選択して使用する。

【0022】

イオン付着質量分析装置を用いて例えば低濃度の被検出ガスを検出する場合には、前述のごとく、第三体ガス同士の多量体、第三体ガスと高濃度成分の多量体、表面電離イオン、金属イオンの同位体が原因となって、質量分析で得られた測定データにおいて干渉ピークが生じ、当該干渉ピークに隠れて被検出ガスの信号測定が不可能となることがあったが、本発明では干渉ピークの発生を排除することにより測定を可能にする。干渉ピークの発生を排除するための手段として、干渉ピークの発生原因を考慮して、第1に被検出イオンと同一の位置に出現する二量体イオンの質量を変えてシフトさせ、第2に金属イオンを付着させイオン化したもののみをシフトさせ、あるいは第3に同位体イオンを生成させないようにす

る。

【 0 0 2 3 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【 0 0 2 4 】

図 1 を参照して本発明に係るイオン付着質量分析の方法と装置の実施形態を説明する。このイオン付着質量分析装置の基本的構成は、図 9 を参照して説明した従来装置の基本的構成と同じである。図 1 において、図 9 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。

【 0 0 2 5 】

基本的構成を説明する。図において、イオン化室 1 1 と差動排気室 1 2 と質量分析室 1 3 がカスケードに連結され、装置全体として装置容器 1 0 が形成されている。差動排気室 1 2 と質量分析室 1 3 のそれぞれに真空ポンプ 1 4, 1 5 が付設されている。イオン化室 1 1 と差動排気室 1 2 の間に第 1 アパーチャ 1 6、差動排気室 1 2 と質量分析室 1 3 の間に第 2 アパーチャ 1 7 が配置されている。イオン化室 1 1 にはイオン放出体 1 8 とリペラ 1 9 からなる放出機構 2 0 が設けられ、放出機構 2 0 に放出機構制御電源 2 1 が付設される。イオン化室 1 1 には、試料ガス導入機構 2 2 とが接続され、これにより試料ガスが導入される。試料ガス導入機構 2 2 は試料ガスボンベ 2 4 とバルブ 2 5 を含む。この実施形態の場合には、試料ガスは低濃度の試料ガスである。作動排気室 1 2 には集束レンズ 2 8 が配置される。図中、金属イオンおよび金属イオンが付着した被検出ガスの軌跡 2 9 が示されている。質量分析室 1 3 には Q ポール型質量分析器 3 0、イオン収集器 3 1 が設けられている。イオン収集器 3 1 の出力部はデータ処理器 5 0 が接続されている。このデータ処理器 5 0 は、イオン収集器 3 1 から与えられる検出信号に基づいて測定データを処理する機能と共に、バルブの開閉動作を制御する機能を有している。

【 0 0 2 6 】

放出機構 2 0 のイオン放出体 1 8 は、従来技術の箇所で説明した通り、例えば L i 酸化物と S i 酸化物と A l 酸化物の混合物から形成される。装置容器 1 0 の

軸線上に設置されたイオン放出体 1 8 が放出機構制御電源 2 1 に基づく給電によって約 6 0 0 °C に加熱されると、 Li^+ などの正電荷の金属イオンが空間に放出される。この金属イオンは電界とガスの流れによって第 1 アパーチャ 1 6 の開口 1 6 a の方に進む。その途中で、金属イオンは、試料ガス導入機構 2 2 によりイオン化室 1 1 内に導入されている被検出ガスに付着する。こうして金属イオンが付着してイオン化した被検出ガスが生成される。基本的な構成に関してその他の作用は、図 9 を参照して説明した従来装置と実質的に同じである。

【 0 0 2 7 】

上記の基本的構成を有するイオン付着質量分析装置において、特徴的構成を説明する。本実施形態に係るイオン付着質量分析装置では、複数種類、例えば 3 種類の第三体ガス (A, B, C) のうちのいずれか 1 種類の第三体ガスをイオン化室 1 1 に導入するように構成された第三体ガス導入機構 5 1 が設けられる。第三体ガス導入機構 5 1 は、3 つの第三体ガスポンベ 5 2 a, 5 2 b, 5 2 c と、各第三体ガスポンベのガス導入管に設けられたバルブ 5 3 a, 5 3 b, 5 3 c を備えている。第三体ガスポンベ 5 2 a, 5 2 b, 5 2 c の各々には種類の異なる第三体ガス A, B, C が収容されている。また各第三体ガス A, B, C のイオン化室 1 1 への導入または導入停止を行うバルブ 5 3 a, 5 3 b, 5 3 c の各々の開閉動作は上記データ処理器 5 0 によって自動的に制御され、バルブ 5 3 a, 5 3 b, 5 3 c は測定状況に応じて適宜なタイミングで開閉される。これにより 1 種類の第三体ガスが選択され、イオン化室 1 1 に導入される。

【 0 0 2 8 】

上記のごとく、本実施形態によるイオン付着質量分析装置は、基本的な構成・動作はすべて図 9 で説明した従来装置と同じであり、3 種類の第三体ガスのうち 1 種類の第三体ガスを選択して導入できるように構成された第三体ガス導入機構 5 1 の点に特徴がある。本実施形態に係るイオン付着質量分析装置によれば、被検出ガスの種類や測定目的に応じて、特に低濃度の被検出ガスを測定する場合に、予め用意した複数種類、例えば 3 種類の第三体ガス A, B, C の中から 1 つの第三体ガスを適宜に選択して使用し、被検出ガスに対する干渉が原因で信号測定ができない状態が発生するのを防止する。本実施形態の構成では、一例として予

め3つの第三体ガスボンベ52a, 52b, 52cを装置に備えておき、3つのバルブ53a, 53b, 53cのうち1つを開くことにより、1種類の第三体ガスのみをイオン付着の反応を生じさせるイオン化室11に導入する。

【0029】

さらに第三体ガスを変更しても干渉が起きる場合、あるいは、干渉が発生しているかどうか不明な場合には、データ処理器50により第三体ガス導入機構51におけるバルブ52a, 52b, 52cの開閉動作を制御し、これにより順次に異なる第三体ガスをイオン化室11に導入し、異なる第三体ガスを用いて複数の測定を行い、これらの測定データに基づいて第三体ガスに起因する干渉ピークを区別するように構成される。

【0030】

次に、上記のイオン付着質量分析装置に基づく分析方法の具体例を、場合に分けて、図を参照して詳述する。

【0031】

図2は第三体ガス同士の二量体が発生して干渉ピークが生じる場合の例を示している。上記イオン付着質量分析装置に基づく分析方法では、第三体ガス同士の二量体による干渉ピークを排除することができる。

【0032】

図2において、(1)はイオン化室すなわち反応室に存在する被検出ガスと第三体ガスAによる仮想スペクトルを示し、(2)はイオン付着後のスペクトルを示し、(3)は実際のスペクトル(第三体ガスAを使用する)を示し、(4)は二量体による干渉回避(第三体ガスBに変更して使用する)を示している。スペクトルを表示するグラフでは、横軸に質量数、縦軸に信号強度を示している。また上記「仮想スペクトル」とは、イオン化が行われる前のガス本来のスペクトルである。イオン化をしなければガスの計測を行えないので、あくまで仮想的となる。第三体ガスAの質量数がaであれば、横軸のaの位置に第三体ガスAのピーク54が出現する。第三体ガスAが例えば N_2 であれば、横軸での質量数aは28となる。また55は、被検出ガスのスペクトルが分布して生じる領域であり、各被検出ガスについてピーク55a, 55b, 55c, 55dを含む。

【 0 0 3 3 】

実際に計測を行うために金属イオンを付着させたスペクトルは、図 2 (2) に示すごとくなる。図 2 (2) に示されたすべてのピーク 5 4 , 5 5 a ~ 5 5 d は、付着された金属イオンの質量数 (= i) の分だけ高質量側 (右側) にシフトしている。すなわち図 2 (2) において第三体ガス A によるピーク 5 4 の横軸における質量数は $a + i$ となる。例えば、第三体ガス A が N_2 、金属イオンが Li であれば、 $26 + 7 = 33$ となる。多量体が発生しないとすると、さらに最初から第三体ガス A と同種の被検出ガスがない限り、この状態では干渉は生じない。

【 0 0 3 4 】

しかし、イオン付着質量分析法によれば、実際にはイオン化の過程で多量体が発生される。第三体ガス A 同士で二量体を形成した場合を示したのが、図 2 (3) である。5 6 は二量体のピークを示し、当該ピークの出現位置は質量数で示すと、 $2a + i$ となり、丁度同じ位置に被検出ガスが存在すると、干渉の状態 (図中 5 7 の状態、「干渉ピーク」という) が生成される。一般に第三体ガスは、比較的金属イオンが付着しにくく、二量体となるのはさらに少ないとはいえ、低濃度の被検出ガスを測定する場合には大きな問題となる。

【 0 0 3 5 】

そこで図 1 に示したイオン付着質量分析装置では、データ処理器 5 0 の制御機能に基づき、最初に開いていたバルブ 5 3 a を閉じて第三体ガス A のイオン化室 1 1 への導入を停止し、次にバルブ 5 3 b を開いて第三体ガス B をイオン化室 1 1 へ導入する。こうして、干渉ピークの発生を排除するため、第三体ガスの種類を A から B へ変え、質量数 b の第三体ガス B を用いることにする。このようにすると、図 2 (4) に示されるごとくイオン付着された第三体ガス B のピーク 5 8 (質量数 $b + i$) に対して、その二量体に係るピーク 5 9 の出現位置は質量数 $2b + i$ の位置となり、被検出ガスのピーク 5 5 b と干渉しなくなる。

【 0 0 3 6 】

イオン化室 1 1 に導入される第三体ガスの種類は、通常、データ処理器 5 0 により、そこで得られる測定結果を判定することにより、干渉が生じていると判定するときに、予め定められた手順に従って選択される。

【 0 0 3 7 】

図 3 は第三体ガスと高濃度成分の二量体が発生して干渉ピークが生じる場合の例を示している。上記イオン付着質量分析装置に基づく分析方法では、第三体ガスと高濃度成分の二量体による干渉ピークを排除することができる。

【 0 0 3 8 】

図 3 は実質的に図 2 に対応し、図 3 の (1) ～ (4) はそれぞれ図 2 の (1) ～ (4) に対応している。図 3 の (1) ～ (4) において、横軸は質量数、縦軸は信号強度を示している。図 3 において、図 2 で説明した要素には同一の符号を付して前述の説明を参照することとし、ここでは詳細な説明を省略する。この例でも最初は第三体ガス A が使用されている。図 3 (1) は、第三体ガス A によるピーク 5 4、および被検出ガスのピーク 5 5 a ～ 5 5 d が生じている領域 5 5 の中に質量数 c の高濃度な成分によるピーク 6 0 が存在している場合の本来の仮想スペクトルの分布を示している。図 3 (2) は多量体がない場合でのイオン付着後のスペクトルの分布を示し、図 3 (3) は第三体ガスと高濃度成分との二量体がある実際のスペクトルの分布を示す。この二量体に係るピーク 6 1 は質量数 $a + i + c$ の位置に出現する。このとき、丁度同じ位置に低濃度の被検出ガスのピーク 5 5 d があると、状態 6 2 に示すごとく干渉ピークとなる。そこで、図 4 (4) に示すごとく、使用する第三体ガスを、上記の第三体ガス A から質量数が b である第三体ガス B (ピーク 5 8 で示される) に変更すると、このときの二量体に係るピーク 6 3 の出現位置は $a + i + c$ となり、被検出ガスのピーク 5 5 d と干渉しなくなる。

【 0 0 3 9 】

上記の干渉 6 2 を避けるための第三体ガスの種類の A から B への変更は、前述の例と同様に、図 1 に示されたイオン付着質量分析装置においてデータ処理器 5 0 による制御機能に基づいて実行される。

【 0 0 4 0 】

図 4 は第三体ガス同士の二量体と三量体のいずれでも干渉が発生し、干渉ピークが生じる場合の例を示している。上記イオン付着質量分析装置に基づく分析方法では、第三体ガス同士の二量体と三量体による干渉ピークを排除することがで

きる。第三体ガス同士の二量体、三量体のいずれでも干渉する場合において、被検出ガスのピークのためのスペクトルを導出するための手段について説明する。

【0041】

図4は実質的に図2に対応している。図4の(1)～(3)において、横軸は質量数、縦軸は信号強度を示している。図4において、図2で説明した要素には同一の符号を付して前述の説明を参酌することとする。上記イオン付着質量分析装置において、最初、第二体ガスAを用いて質量分析の測定を行い、その後に第三体ガスBを用いて質量分析の測定を行う。図4(1)は第三体ガスAによる実際のスペクトル、図4(2)は第三体ガスBによる実際のスペクトルである。図4の(1)と(2)に示されるように、第三体ガスA、Bのいずれにおいても自身のピーク54、58の他、多量体は、二量体のピーク56、59だけでなく、三量体のピーク64、65も発生する。図4(1)では第三体ガスAの二量体のピーク56の部分が干渉ピークとなっており、図4(2)では第三体ガスBの三量体のピーク65の部分が干渉ピークとなっている。また、被検出ガスのピークの感度は第三体ガスの種類によっても変化するので、図4(2)では被検出ガスのピーク(符号③、④、⑥、⑧、⑨で示された位置に示されたもの)が全体に小さくなっている。図4の(1)と(2)では、横軸において、各ピークの発生場所に対応させて①～⑨の符号が示されている。

【0042】

上記本実施形態に係るイオン付着質量分析装置では、図4の(1)と(2)に示されるような測定されたこれらの2つのスペクトルから、以下のようにして被検出ガスのピークのためのスペクトルを導出する。

【0043】

まず図4(1)のスペクトルから干渉が発生していないピークを選択する。第三体ガスAの分子量から二量体および三量体の出現位置は判明するので、その大きさは不明であるものの、干渉66、67が起きているピークを確定することは可能である。そこで、図4(1)の③、⑥、⑧、⑨が干渉が発生していないピークであると判断できる。図4(2)でも同様にして③、④、⑥、⑧が干渉が発生していないピークと判断されるので、両者共通で干渉が発生していないピークは

③, ⑥, ⑧となる。図4の(1)と(2)の③, ⑥, ⑧のピークの大きさを比較すると、第三体ガスA, Bに依存する感度の差が判明する。そこで、③, ④, ⑥, ⑧については図4(2)のピークを、また⑨については、図4(1)の⑨を当該感度差で校正したピークを使用すれば、図4(3)に示すように、すべての被検出ガスのピークを導出することができる。

【0044】

次に図5を参照して本発明に係るイオン付着質量分析の方法と装置の他の実施形態を説明する。図5において、上記の実施形態で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、詳細な説明を省略する。この実施形態では第三体ガス導入機構71は1種類の第三体ガスのみ(この例では第三体ガスAとする)を導入するように構成され、1つの第三体ガスポンプ72とバルブ73が設けられている。この構成は図9を参照して説明した従来装置の構成と同じである。この実施形態の特徴的部分は放出機構20にある。この放出機構20は複数種類、例えば2種類のイオン放出体18a, 18bが設けられている。イオン放出体18aからは金属イオンfが放出され、イオン放出体18bからは金属イオンgが放出されるものとする。イオン放出体18a, 18bには背面部にリペラ19a, 19bが配置されている。これらのイオン放出体を含む放出機構20に対して放出機構制御電源21が設けられている。放出機構制御電源21は、2種類のイオン放出体18a, 18bのいずれか1つのイオン放出体を選択して、電力を供給し、イオンを放出させるように構成されている。なお本実施形態の場合、データ処理器50は、前述のごときデータ処理の機能と共に、放出機構制御電源21の給電動作を制御する機能を有している。これにより放出機構制御電源21は、状況および必要に応じていずれかのイオン放出体に電力を供給する。

【0045】

被検出ガスの種類や測定目的に応じて、例えば低濃度の被検出ガスを分析する場合に、予め用意した2種類のイオン放出体18a, 18bの中から1つのイオン放出体を選択して使用し、被検出ガスに対する干渉が発生しないようにする。すなわち、予め2つのイオン放出体18a, 18bをイオンが流れる軸(軌跡29に一致する線)からずらして配置しておき、そのうち1つを放出機構制御電源

21から通電を行うことにより加熱し、これにより1種類の金属イオンのみを放出する。軸からずれた位置にあるイオン放出体から放出された金属イオンであっても、ガスの流れに乗って移動するので、計測には問題は生じない。

【0046】

またイオン放出体を変更しても干渉が起きる場合、干渉が発生しているかどうか不明な場合には、データ処理器50により、放出機構制御電源21から給電されるイオン放出体を切換えるように制御し、順次に異なるイオン放出体による複数の測定を行い、これらのデータからイオン放出体に起因する干渉ピークを区別する。

【0047】

次に、上記の他の実施形態に係るイオン付着質量分析装置に基づく分析法の具体例を、場合に分けて、図を参照して詳述する。

【0048】

図6は表面電離イオンのために干渉ピークが生じる場合の例を示している。上記イオン付着質量分析装置に基づく分析方法では、表面電離イオンに起因する干渉ピークを排除することができる。表面電離イオンによる干渉ピークを排除するための手段について説明する。

【0049】

図6は実質的に上記の図2に対応し、図6の(1)～(4)はそれぞれ図2の(1)～(4)に対応している。図6の(1)～(4)において、横軸は質量数、縦軸は信号強度を示している。図6において、図2で説明した要素には同一の符号を付して前述の説明を参酌することとし、ここでは詳細な説明を省略する。図6(1)は、被検出ガス55の中に質量数 e の低濃度の被検出ガス55aが存在している場合の本来の仮想スペクトルの分布を示している。図6(2)は質量数 i_f の金属イオンを使用し表面電離なしの場合でのイオン付着後のスペクトルの分布を示し、先の被検出ガス55aが質量数 $e + i_f$ の位置に出現している。図6(3)は表面電離がある実際のスペクトルの分布を示し、表面電離ピーク74が質量数 d の位置に出現している。そのため、 $e + i_f = d$ とすると、干渉ピーク75が生じる。そこで、図6(4)に示すごとく、質量数 i_g の金属イオン

に変更すると、表面電離を除き、被検出ガスに関するすべてのピークが i_g だけシフトして干渉が生じなくなる。

【 0 0 5 0 】

上記のごとく金属イオンの変更について、図 5 に示したイオン付着質量分析装置において、2 つのイオン放出体 1 8 a, 1 8 b のうちいずれかに切換えるための選択動作が行われる。

【 0 0 5 1 】

図 7 は金属イオンの同位体ために干渉ピークが生じる場合の例を示している。上記イオン付着質量分析装置に基づく分析方法では、金属イオンの同位体に起因する干渉ピークを排除することができる。金属イオンの同位体による干渉ピークを排除するための手段について説明する。

【 0 0 5 2 】

図 7 は実質的に図 2 に対応し、図 7 の (1) ~ (4) はそれぞれ図 2 の (1) ~ (4) に対応している。図 7 の (1) ~ (4) において、横軸は質量数、縦軸は信号強度を示している。図 7 において、図 2 で説明した要素には同一の符号を付して前述の説明を参酌することとし、ここでは詳細な説明を省略する。図 7 (1) は本来の仮想スペクトルの分布を示し、図 7 (2) は同位体なしの場合での質量数 i_f の金属イオン付着後のスペクトルの分布を示し、第三体ガス A が質量数 $a + i_f$ の位置だけに出現している。図 7 (3) は質量数 $i_{f'}$ の同位体がある実際のスペクトルの分布を示し、同位体による第三体ガスのピーク 7 6 が質量数 $a + i_{f'}$ にも出現している。従って、丁度同じ位置に低濃度の被検出ガスのピーク 5 5 a があると、干渉ピーク 7 7 が生じる。そこで、図 7 (4) に示すごとく、同位体のない別の金属イオンに変更すると、同位体ピーク 7 6 がなくなり、その結果、干渉がなくなる。なお、変更する金属イオンとしては、同じ金属イオンであるが、同位体を分離・除去したものとすることもできる。

【 0 0 5 3 】

上記の金属イオンの同位体ために生じる干渉ピークをなくす分析方法に関しては、前述の図 5 に示されたイオン付着質量分析装置において、イオン放出体 1 8 b から放出される金属イオン g は同位体がないものであることが必要である。

【 0 0 5 4 】

図 8 は表面電離ピークでいずれもが干渉を発生し、干渉ピークが生じる場合の例を示している。上記のイオン付着質量分析装置に基づく分析方法では、表面電離ピークによる干渉ピークを排除することができる。表面電離ピークでいずれのイオン放出体でも干渉する場合、被検出ガスのピークのためのスペクトルを導出するための手段について説明する。

【 0 0 5 5 】

図 8 は実質的に図 2、さらに上記の図 4 に対応している。図 8 の (1) ~ (3) において、横軸は質量数、縦軸は信号強度を示している。図 8 において、図 2 および図 4 で説明した要素には同一の符号を付して前述の説明を参酌することとする。図 8 (1) は第三体ガス A を用いてイオン放出体 1 8 a による実際のスペクトル、図 8 (2) は第三体ガス A を用いてイオン放出体 1 8 b による実際のスペクトルである。図 8 (1) では符号④で示された被検出ガスのピークで表面電離ピーク 7 8 による干渉 7 9 が生じている。これに対して図 8 (2) では別の被検出ガスの表面電離ピーク 8 0 (符号③に対応) に対して干渉 8 1 が起きている。また被検出ガスのピークの感度は第三体ガスの種類によっても変化する。

【 0 0 5 6 】

図 8 の (1) と (2) に示された、測定された 2 つのスペクトルに基づいて、以下のようにして被検出ガスのピークのためのスペクトルを導出する。多量体の場合とは異なり、表面電離ピークはどこに出現するかは不明である。そこで、第三体ガス以外のピークについて、図 8 における (1) と (2) で対応する各ピークの大きさの比率を算出する。図 8 の (1) と (2) では、金属イオンの分子量の差だけシフトしているので、対応するピークは容易に確定できる。③、④、⑤、⑥、⑦のうち③、④以外は概ね同じ比率となるので、③、④に干渉が起きていることが判断される。表面電離では同じ場所に出現するので、③は図 8 (1) に、④は図 8 (2) に被検出ピークが示されていると判断される。このようにして、図 8 (3) に示したように、すべての被検出ガスのピークを導出することができる。

【 0 0 5 7 】

上記の第 1 の実施形態では複数の第三体ガスボンベを用意したが、これに限らず複数の第三体ガスが反応室に導入できればよい。複数種類の第三体ガスの切換えの仕方としては、前述のごとく自動で、あるいは手動で行うことが可能である。第三体ガスとしては、窒素 (N_2) やアルゴン (Ar) が使用される。

【 0 0 5 8 】

上記の第 2 の実施形態ではイオン放出体を軸からずれた位置に配置したが、これに限らず、複数のイオン放出が金属イオンを選択して放出できればよい。例えば、軸上の位置を変えて配置することもできる。また、使用するイオン放出体を選択するのに加熱の有無としたが、これに限らず、複数のイオン放出が金属イオンを選択して放出できればよい。例えば、リペラへの印加電圧を変化させることもできる。

【 0 0 5 9 】

上記の実施形態の説明では、第三体ガスに起因する干渉とイオン放出体に起因する干渉とを別の装置で説明したが、これらに関する構成を一体化した装置であってもよい。

【 0 0 6 0 】

各実施形態において、金属イオンとしては Li^+ に限定されず、 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Al^+ 、 Ga^+ 、 In^+ などに適用できる。同位体のない（存在が極めて低い）金属イオンとしては Na が使用される。また質量分別器としては Q ポール型を使用した。これに限定されず、三次元 (3D) 型、磁場セクター型、TOF (飛行時間) 型、ICR (イオンサイクロトロンレゾナンス) 型も使用することができる。

【 0 0 6 1 】

さらに上記実施形態では、測定すべき試料としてはすべてガス状のもので説明したが、試料自体は固定でも液体でもかまわない。固体や液体の試料が何らかの手段でガス状にされ、そのガスを分析するものであればかまわない。また本装置を他の成分分離装置、例えばガスクロマトグラフや液体クロマトグラフに接続して、ガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS)、液体クロマト/質量分析装置 (LC/MS) とすることもできる。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように本発明によれば、イオン付着質量分析装置を用いて例えば低濃度の被検出ガスを検出する場合に、基本的な構成として、第三体ガスの切換えまたはイオン放出体の切換えを行って、被検出イオンと同一の位置に出現する二量体イオンの質量を変えてシフトさせ、金属イオンを付着させイオン化したもののみをシフトさせ、または同位体イオンを生成させないようにしたため、干渉ピークの発生を防止することができ、正確な質量分析を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るイオン付着質量分析装置の実施形態を示す構成図である。

【図 2】

第三体ガス同士の多量体による干渉と当該干渉の防止を説明する図である。

【図 3】

第三体ガスと高濃度成分の多量体による干渉と当該干渉の防止を説明する図である。

【図 4】

被検出ピークのためのスペクトルの導出（第三体ガス同士の多量体）を説明する図である。

【図 5】

本発明に係るイオン付着質量分析装置の他の実施形態を示す構成図である。

【図 6】

表面電離イオンによる干渉と当該干渉の防止を説明する図である。

【図 7】

金属イオンの同位体による干渉と当該干渉の防止を説明する図である。

【図 8】

被検出ピークのためのスペクトルの導出（表面電離ピーク）を説明する図である。

【図 9】

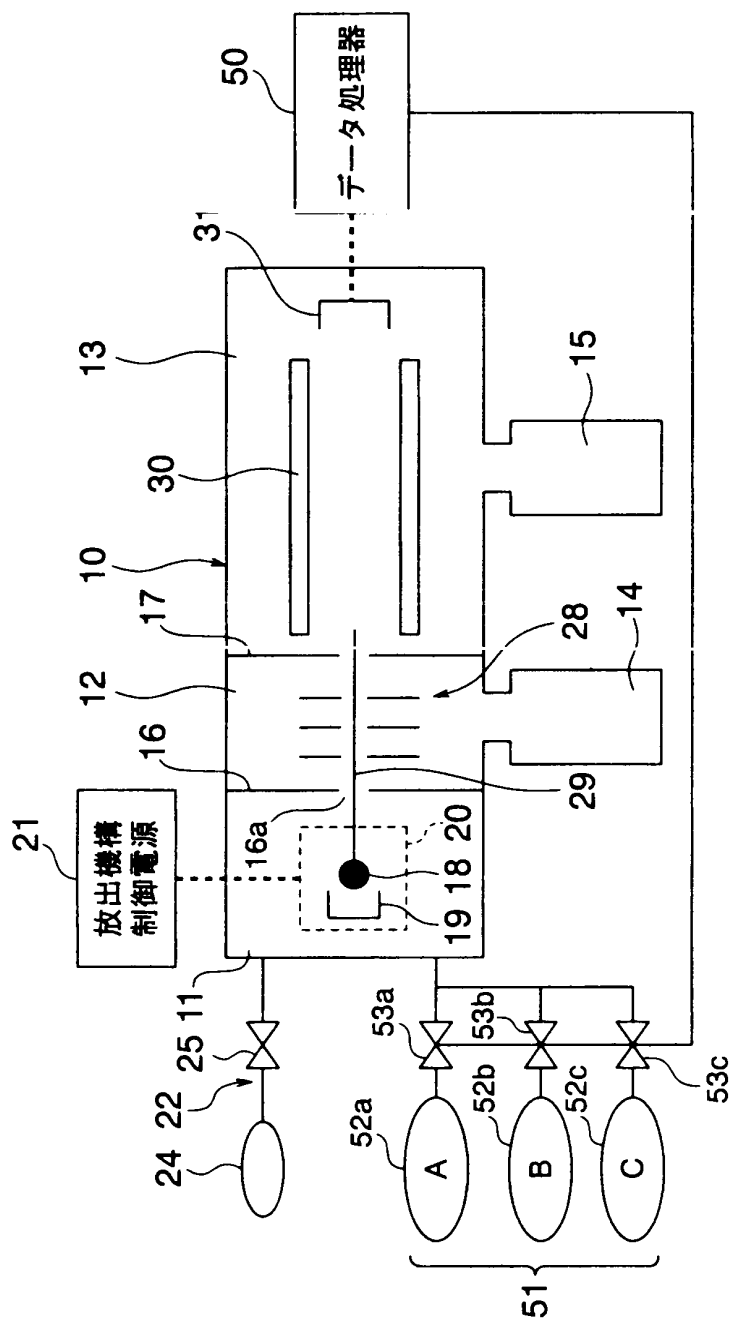
従来のイオン付着質量分析装置の構成図である。

【符号の説明】

1 0	装置容器
1 1	イオン化室
1 2	差動排気室
1 3	質量分析室
1 4, 1 5	真空ポンプ
1 8	イオン放出体
1 8 a, 1 8 b	イオン放出体
2 2	試料ガス導入機構
3 0	Q ポール型質量分析器
3 1	イオン収集器
5 1	第三体ガス導入機構
5 2 a, 5 2 b, 5 2 c	第三体ガスポンペ
5 3 a, 5 3 b, 5 3 c	バルブ
7 1	第三体ガス導入機構

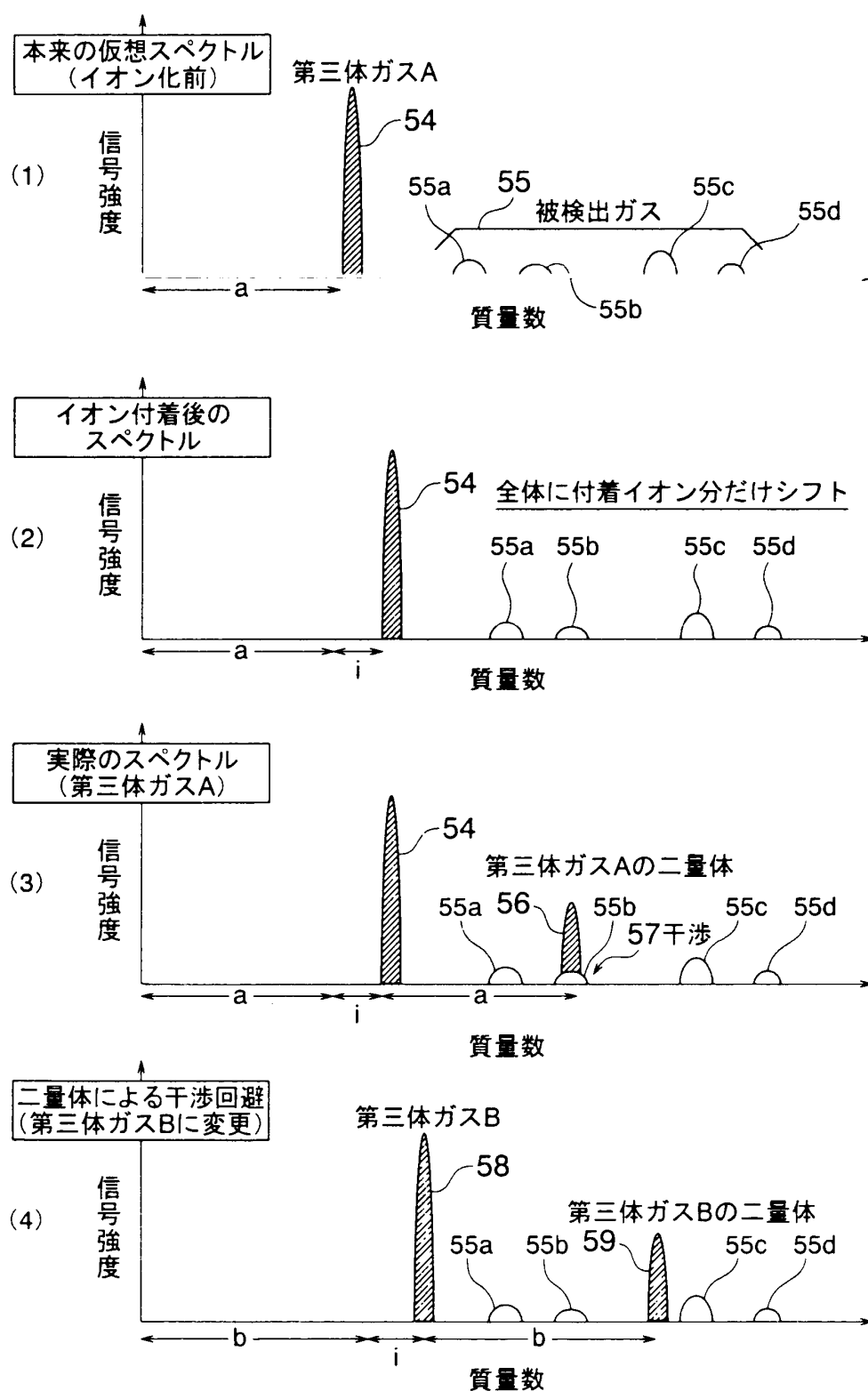
【書類名】 図面

【図1】

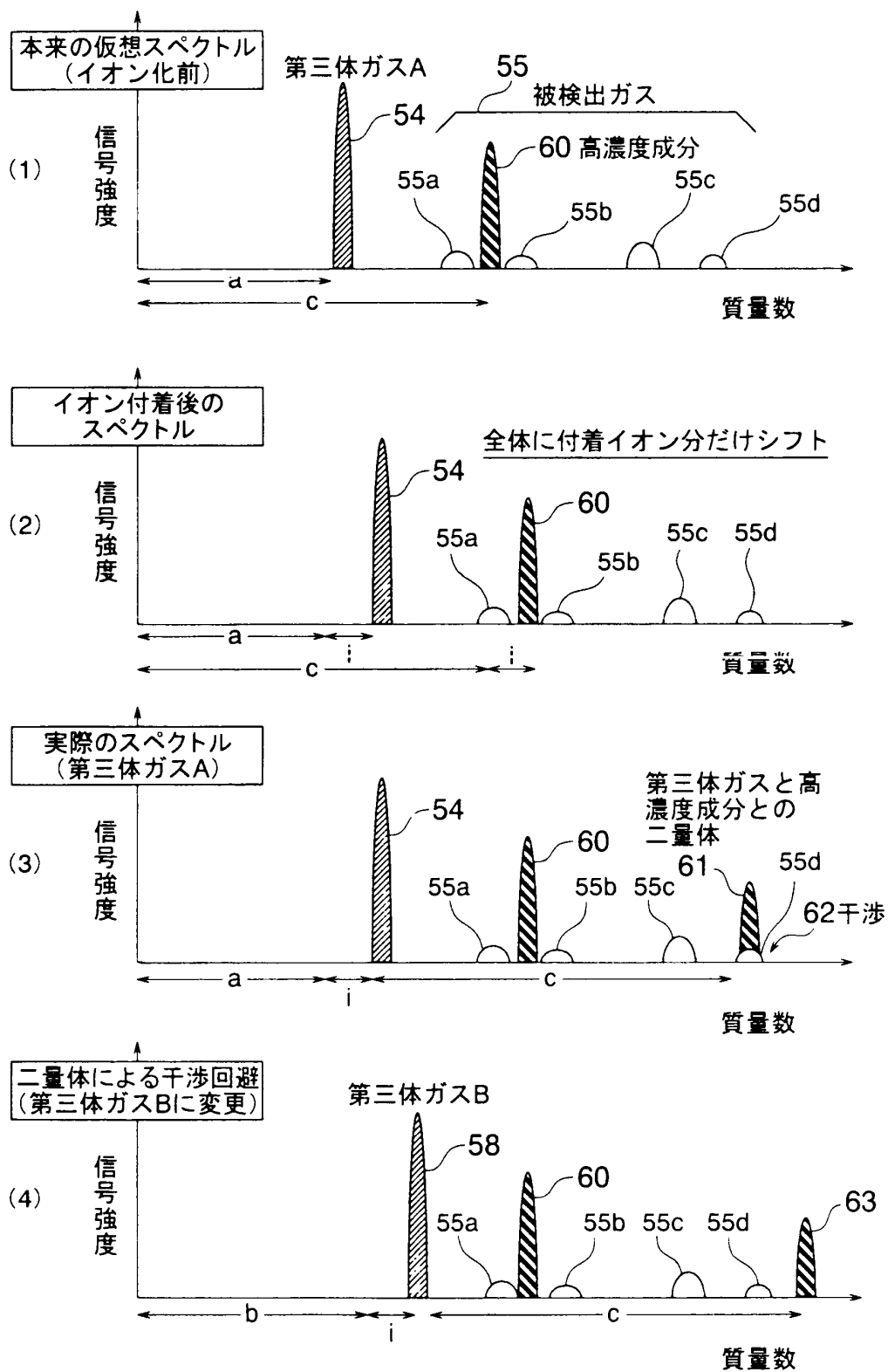


- 11 : イオン化室
- 12 : 差動排気室
- 13 : 質量分析室
- 16 : イオン放出体
- 22 : 試料ガス導入機構
- 30 : Qポール型質量分析器
- 31 : イオン収集器
- 51 : 第三体ガス導入機構
- 52a, 52b, 52c : 第三体ガスボンベ
- 53a, 53b, 53c : バルブ

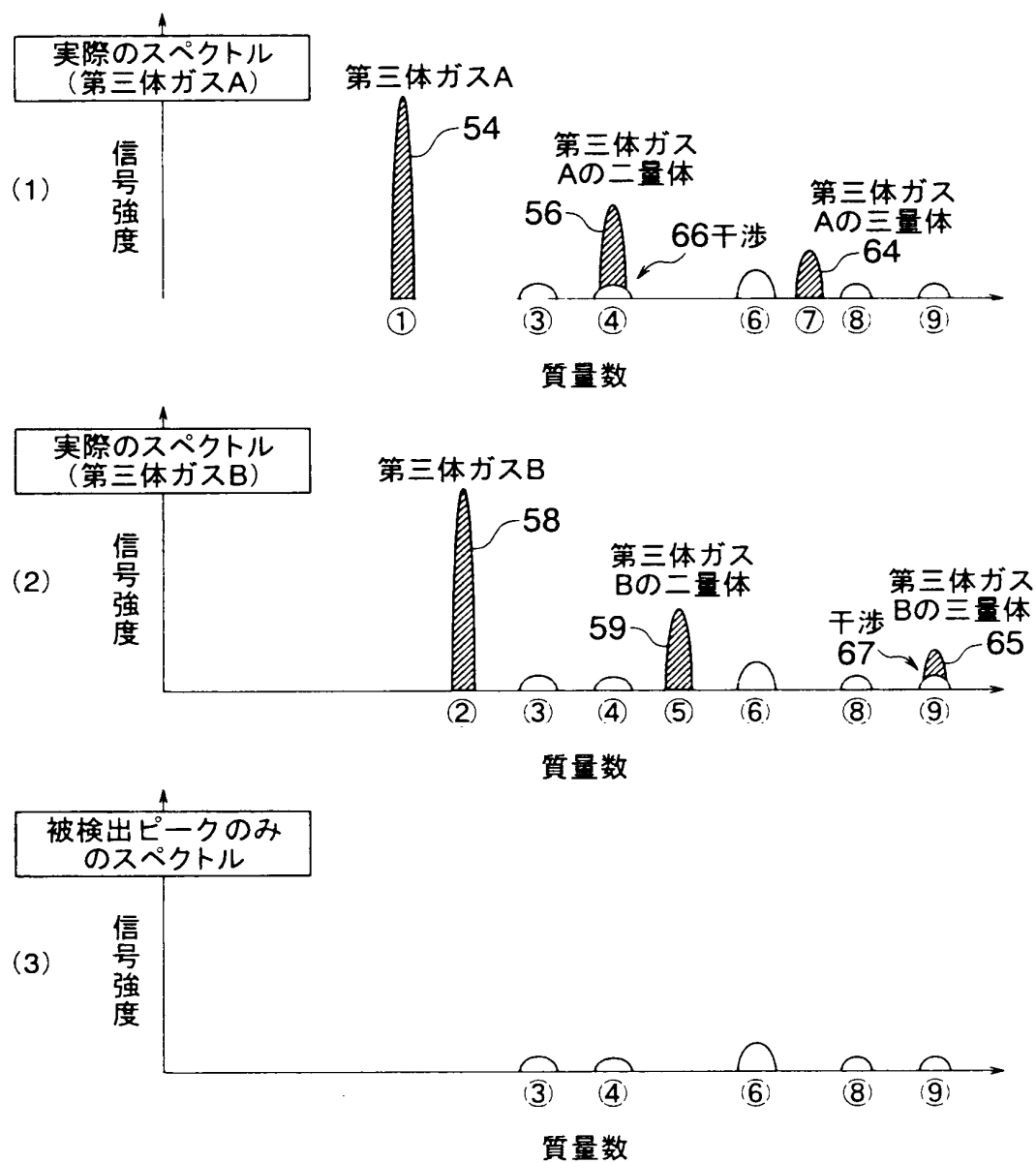
【図2】



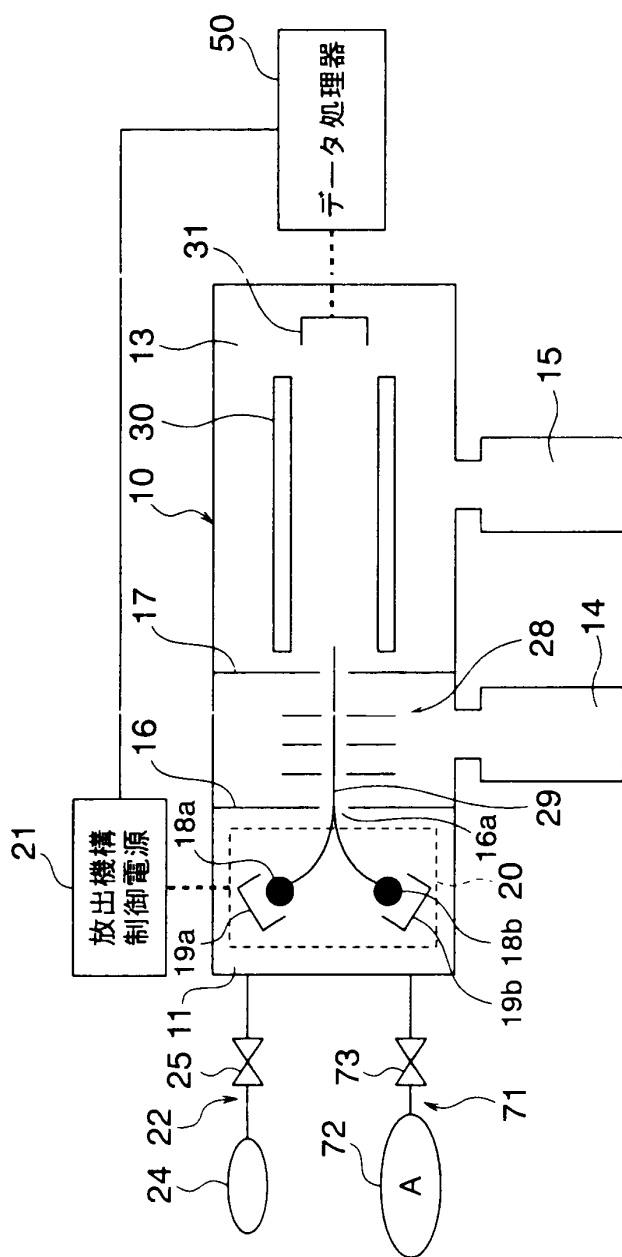
【図3】



【図 4】

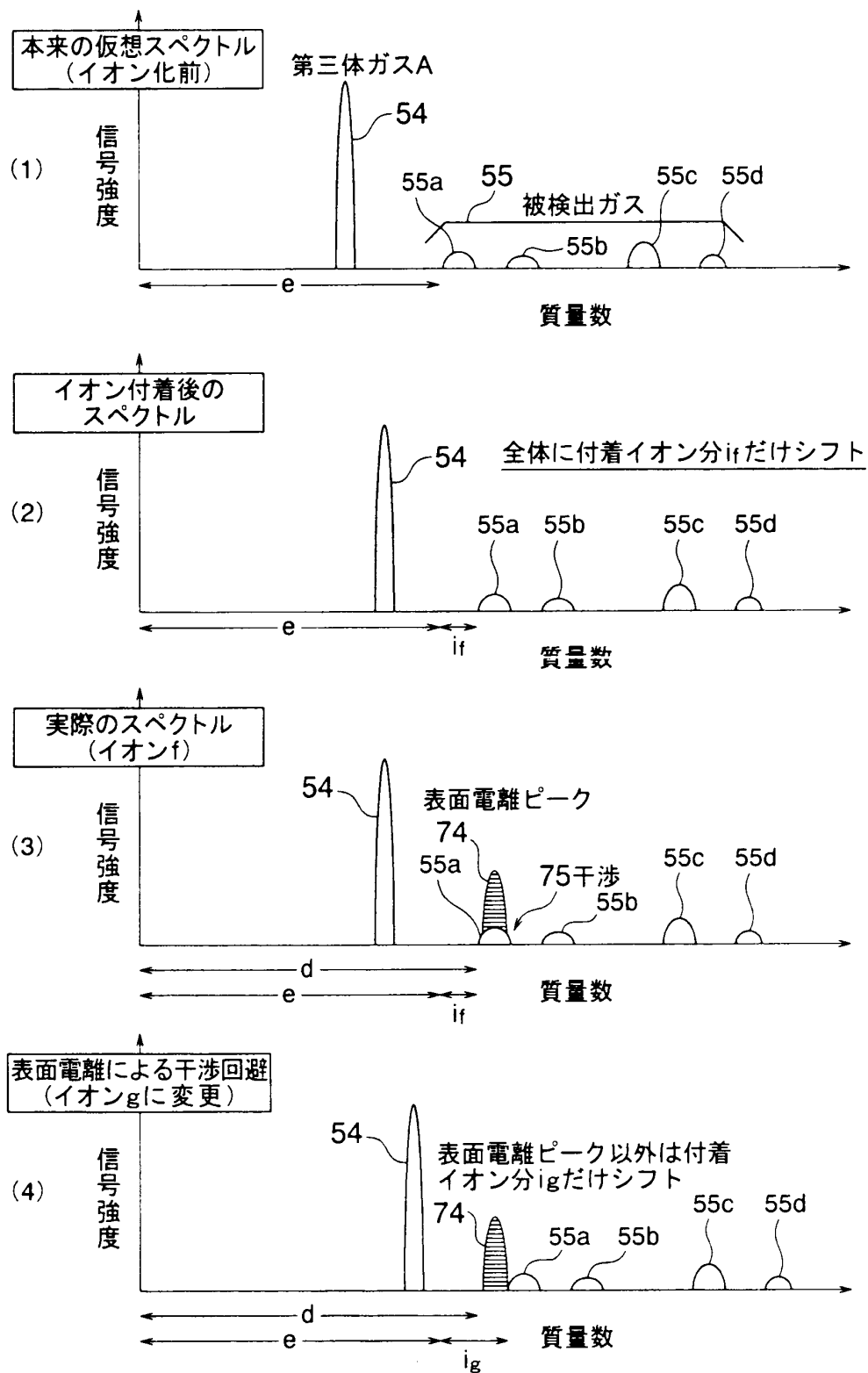


【図5】

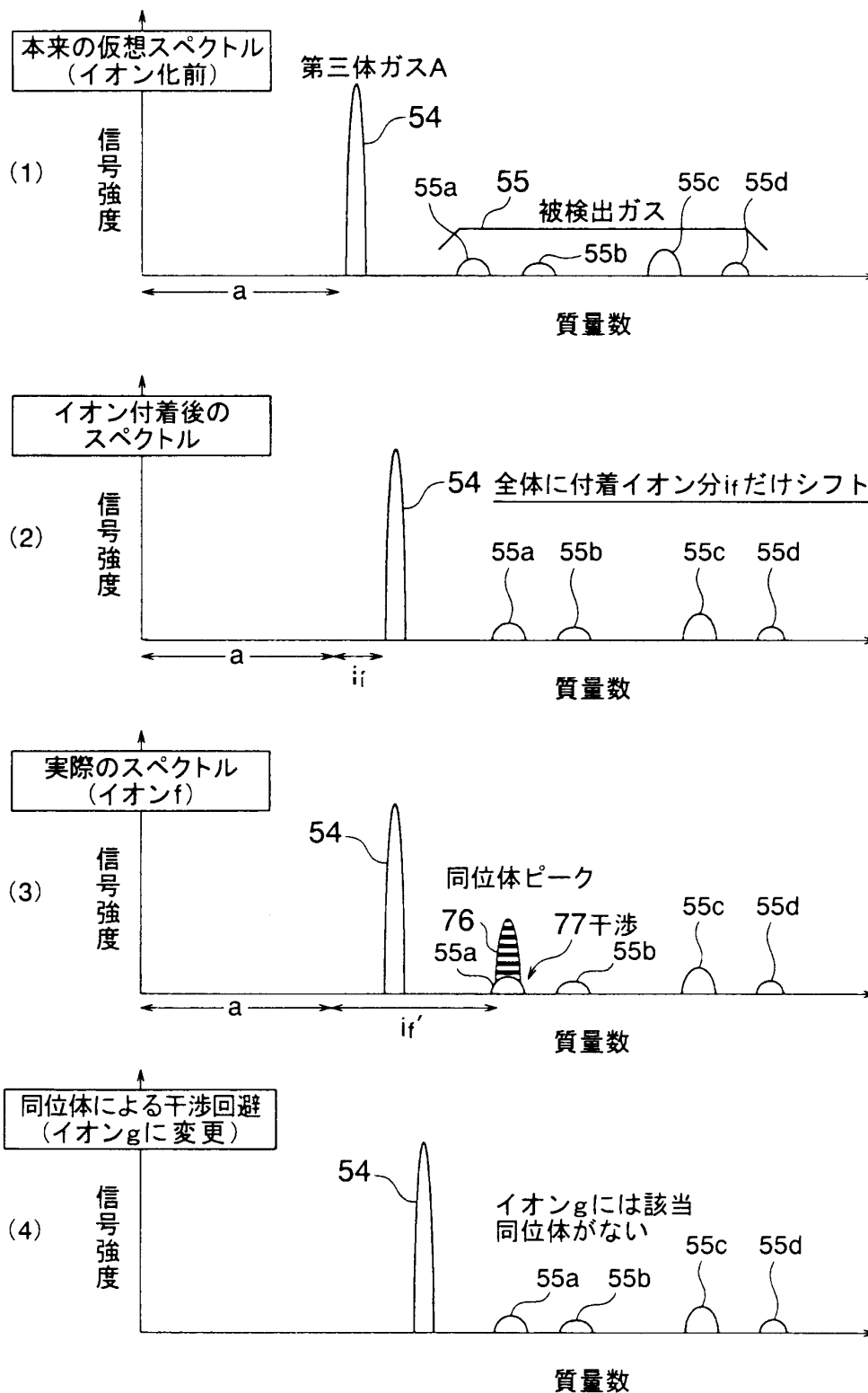


18a, 18b : イオン放出体
19a, 19b : リレー
71 : 第三体ガス導入機構

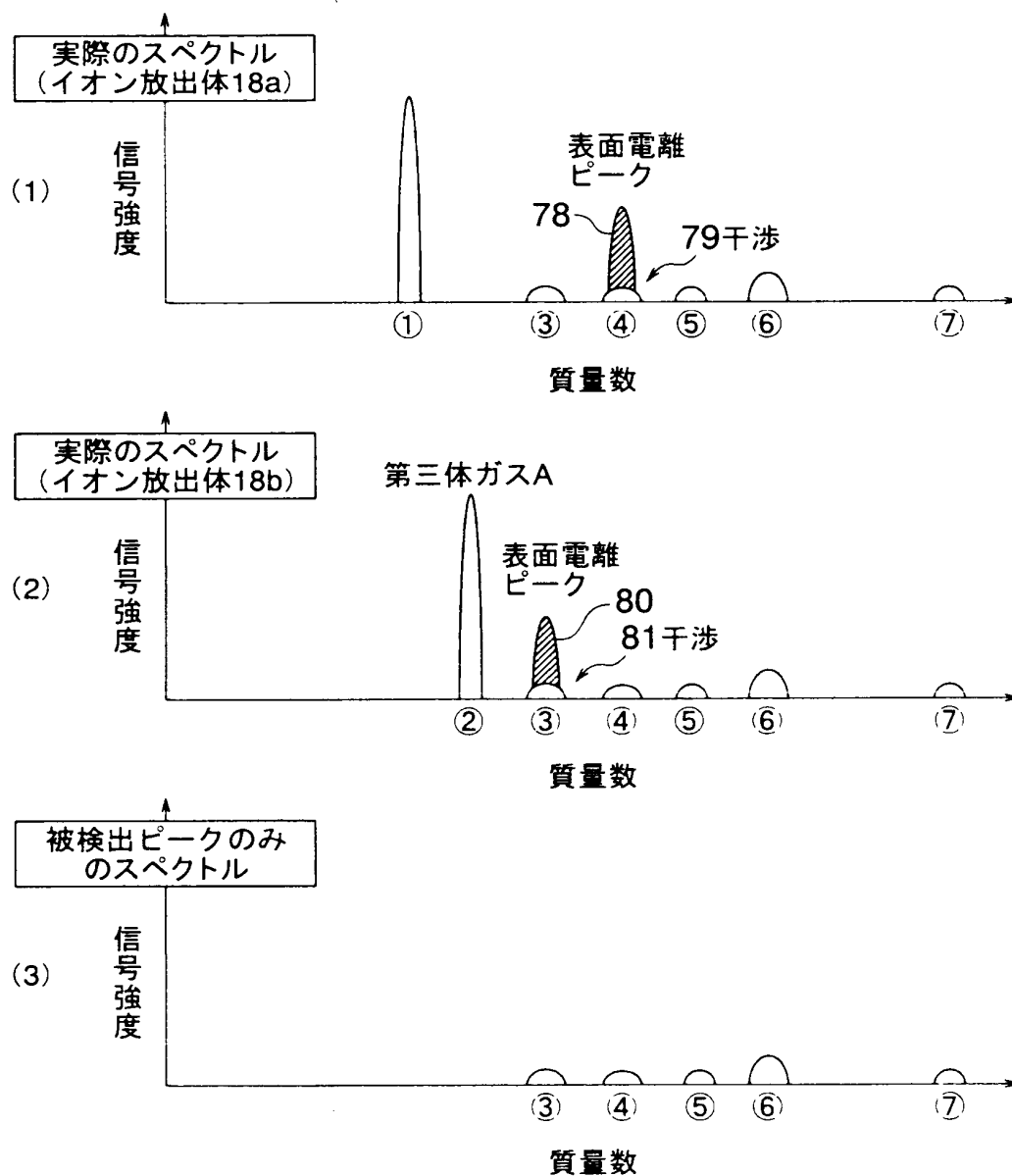
【図6】



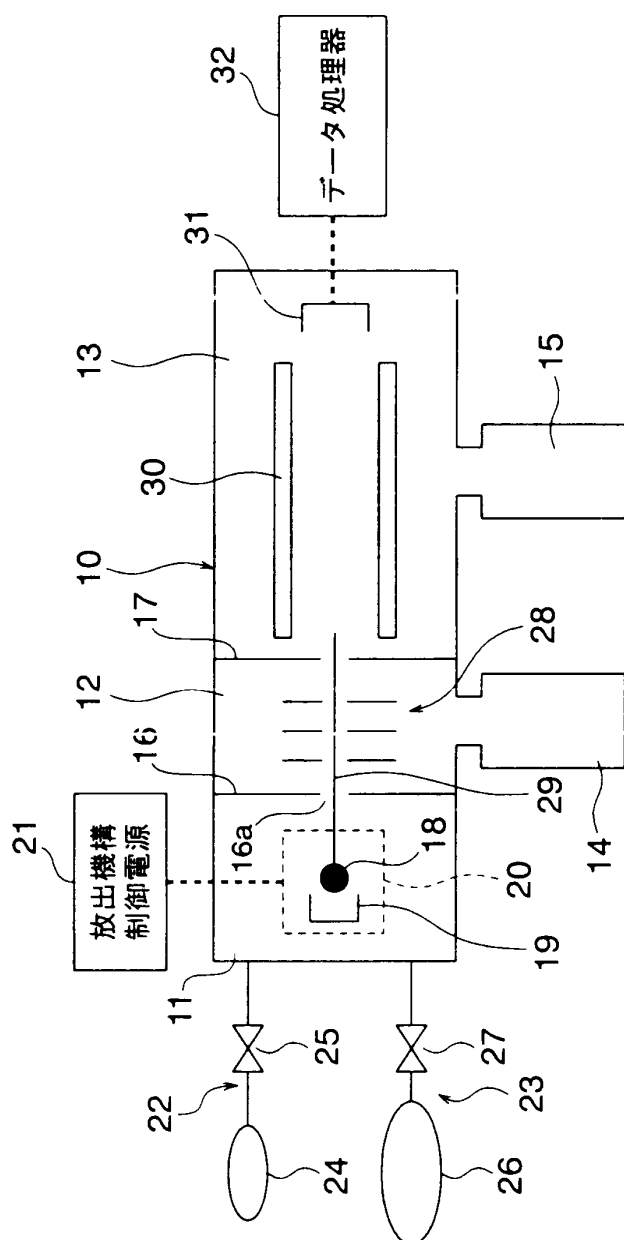
【図 7】



【図8】



【图 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン付着により被検出ガスをイオン化し当該被検出ガスの質量分析を行う場合において、干渉ピークの発生を防止し、正確な質量分析を行うことのできるイオン付着質量分析の方法および装置を提供する。

【解決手段】 正電荷の金属イオンを放出するイオン放出体 1 8 と、被検出ガスに金属イオンを付着させるイオン化室 1 1 と、イオン化室に第二体ガスを導入する第三体ガス導入機構 5 1 と、金属イオンが付着した被検出ガスを質量分離・検出する質量分析器 3 0 を備える。第三体ガス導入機構 5 1 は、3 種類の第三体ガス A, B, C が用意され、3 種類の第三体ガスのうち 1 種類の第三体ガスを選択して導入するように構成される。これにより、第三体ガス同士の多量体、第三体ガスと高濃度成分の多量体などに起因する干渉ピークの発生を防止する。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書
 【提出日】 平成13年 1月11日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【事件の表示】

【出願番号】 特願2000-401483
 【補正をする者】
 【識別番号】 000227234
 【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

【代理人】
 【識別番号】 100094020
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田宮 寛社

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明者
 【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 塩川 善郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 中村 恵

【発明者】

【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

【氏名】 佐々木 亨

【発明者】

【住所又は居所】 東京都羽村市五の神1丁目10番12号

【氏名】 藤井 敏博

【その他】 誤記の理由：上記特許願において、発明者である藤井敏博に関する〔発明者〕の欄の〔住所又は居所〕の記載を「東京都羽村市五の神 1 丁目 1 0 番 1 2 号」と表記すべきところ、「東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号 アネルバ株式会社内」と誤記致しました。上記の誤記は、〔住所又は居所〕の欄の記載において、その前に記載された他の発明者の同欄をワープロによってコピーし、その後、に訂正し忘れたことから生じたものです。よって手続補正書によって発明者の欄を補正し、特に藤井敏博に関する〔住所又は居所〕の記載を「東京都羽村市五の神 1 丁目 1 0 番 1 2 号」と訂正します。

【プルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 7 2 9 4]

1. 変更年月日	1 9 9 5 年 1 1 月 2 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都府中市四谷 5 丁目 8 番 1 号
氏 名	アネルバ株式会社